

擬一次元超伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の強磁場下における新奇な超伝導状態

Anomalous superconducting state in strong magnetic fields  
observed in the quasi-one-dimensional superconductor (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

米澤進吾

京都大学大学院理学研究科

Shingo Yonezawa

Graduate School of Science, Kyoto University

We have revealed anomalous phenomena in the superconducting state of the quasi-one-dimensional system (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> in precisely aligned high magnetic fields. The onset temperature of the superconductivity  $T_c^{\text{onset}}$  exhibits anomalous dependence on the magnetic field direction. The results are likely to be closely related to the Pauli paramagnetic pair-breaking effect and the field-induced dimensional crossover.

## 1. はじめに

Onnes による水銀の超伝導の発見[1]以来、金属元素を始めとして酸化物・金属間化合物など様々な種類の超伝導体が発見されている。本稿では有機物の超伝導体(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>の興味深い超伝導性について紹介する。「有機物の超伝導体」というと奇異に聞こえる方もいらっしゃるかもしれないが、実は有機物にも超伝導体は数多く存在し、有機物超伝導体の研究は超伝導研究の中でも主要な一分野を成している。その中でも、(TMTSF)<sub>2</sub>X (TMTSF = tetramethyl tetraselena fulvalene、X = ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, etc.) は史上初めて発見された有機物の超伝導体[2,3]として歴史的に重要な地位を占めている物質である。また、TMTSF 系は特定の方向にのみ高い伝導性を持つ擬一次元の導電体であるという点も注目に値する。特に、TMTSF 系は最もシンプルかつ典型的な電子構造をもつ擬一次元導電性物質の 1 つであると言うことができ、擬一次元電子系のモデル物質としても理論と実験の両面から精力的に研究されている[4]。

筆者らは最近 TMTSF 系のひとつである(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>において「超伝導オンセット温度の磁場異方性の新奇な変遷」や「不純物効果の磁場異方性」という奇妙な現象を見出した[5,6]。本稿を読んで擬一次元系で起きる超伝導の面白さについて興味を持っていただければ幸いである。

なお、本研究は固体量子物性研究室の前野悦輝教授、草場壽一氏と、TMTSF 系の発見者[2,3]であるフランスの Jérôme 教授やデンマークの Bechgaard 教授のグループとの共同研究で、特に試料は Bechgaard 教授に提供して頂いている。

## 2. (TMTSF)<sub>2</sub>X の複雑な結晶構造とシンプルな電子状態

(TMTSF)<sub>2</sub>Xは図 1 (a)に示すように TMTSF 分子と陰イオン X<sup>-</sup> が 2:1 の割合で並んだ結晶構造を

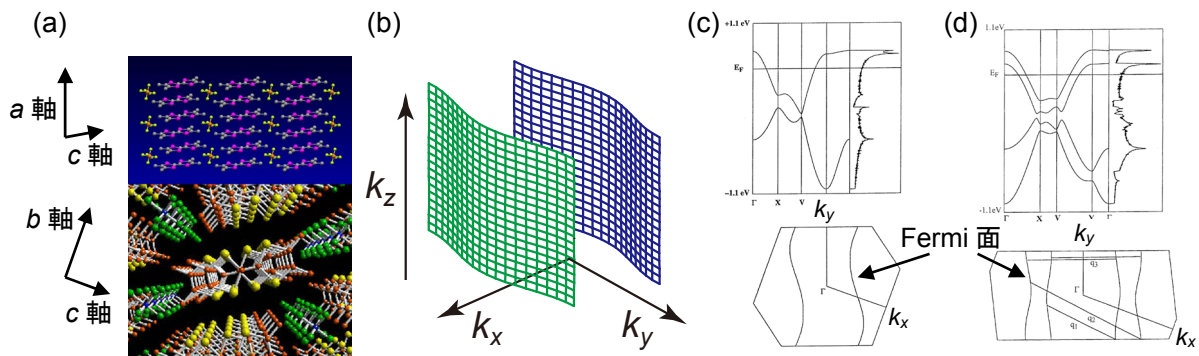


図 1: (a) TMTSF 系の結晶構造。上からそれぞれ  $b$  軸と  $a$  軸方向から構造を見た図である。細長い分子が TMTSF 分子であり、その間にあるのが陰イオン  $X$  である。(b) TMTSF 系の Fermi 面の模式図。(c)(d) Tight-binding model で計算された  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  のバンド構造 (上) とフェルミ面の  $k_z=0$  での断面図 (下) [7]。やや細かい話になるが、 $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  は 24 K で  $\text{ClO}_4$  イオンの秩序化を起こす。それが起きた場合は(d)上図のようにバンド構造が 2 枚に分裂し、(d)下図のように Fermi 面も 2 組のシートになる。

持ち、TMTSF 分子が並んでいる  $a$  軸方向に最も高い導電性をもつ擬一次元の導電体である。

結晶構造は一見複雑に見えるが、不思議なことに TMTSF 系の電子構造は至ってシンプルである。同様のことは有機導体全般についてもほぼ成り立つ。その理由は、有機導体では分子と分子の間が比較的離れているため、「各分子上では伝導電子は分子の分子軌道に存在し、その伝導電子が隣り合った分子の分子軌道間を飛び移る」という描像がよく成り立っているためである。言い換えると、各分子を 1 つのサイトとした Tight-binding model が非常によく成り立つからである。

実際、TMTSF 系について Tight-binding model を使った計算[7]と第一原理的なバンド計算[8]とはよく一致するバンド構造を与えることが知られている。これらの計算によると、TMTSF 系の Fermi 面は図 1(b)のようなやや湾曲した 1 対のシート状である。これはまさに典型的な擬一次元物質のもつべき Fermi 面である。このことから TMTSF 系は擬一次元導体のモデル物質としても広く知られている。

### 3. TMTSF 系の奇妙な超伝導状態

TMTSF 系の超伝導状態は、フェルミ面やバンド構造のシンプルさにも関わらず、非常に奇妙な性質を持つ。例えば、超伝導転移温度  $T_c$  が 1.5 K 程度であるのに対して 50 から 80 kOe という非常に強い磁場中でも超伝導状態が存在することが報告されてきた[9,10]。この磁場の大きさは超伝導凝縮エネルギーと電子スピンの Zeeman 分裂エネルギーが拮抗するパウリリミット  $H_p$  と呼ばれる磁場の数倍にも相当する。ここで、 $H_p$  は簡単なモデルに基づく  $H_p/T_c \sim 18.4 \text{ kOe/K}$  という式から見積もれることが知られており[11]、TMTSF 系の場合もほぼこの見積りが妥当であることが分かっている ( $T_c \sim 1.45 \text{ K}$  に対して  $H_p \sim 23\text{-}26 \text{ kOe}$ ) [6]。  $H_p$  以上の磁場中では、図 2(a)のように上向きスピンと下向きスピンの伝導電子が磁化を持たないスピン 1 重項超伝導対を形成するよりも、対を作らずに伝導電子全体として磁場方向の磁化を持ったほうがエネルギー的に安定であるため、単純なスピン 1 重項超伝導は安定に存在し得ない。

では、 $H_p$  を越えるような磁場中でも安定な超伝導はどのようなものであろうか。一つの可能性は、同じ向きのスピンの対を作るスピン 3 重項超伝導状態である。この場合、図 2(b)のように超伝導対自体が磁化を持つため磁場中でも対を壊さずに Zeeman エネルギーの恩恵も得ることが出

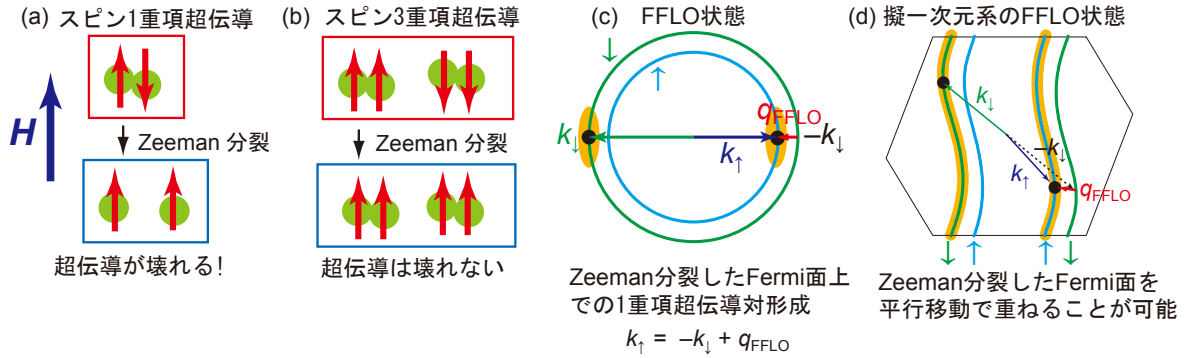


図2: パウリリミット  $H_p$  以上での超伝導の模式図。(a) 通常のスピン1重項超伝導の場合。Zeeman分裂エネルギーのために常伝導状態のほうが安定となって超伝導が壊れる。(b) スピン3重項超伝導の場合。Zeeman分裂した状態でもクーパー対を組めるため、超伝導は壊れない。(c) FFLO状態の模式図。Zeeman分裂したFermi面上で部分的(オレンジで示す部分)に超伝導対を作る。対は有限の運動量  $q_{\text{FFLO}}$  を持つ。(d) 擬一次元系におけるFFLO状態の模式図。Zeeman分裂した二つのFermi面を平行移動で重ねることが出来て超伝導に参加できる電子が多いため、FFLO状態に有利となる。

来る。したがって Zeeman 分裂による超伝導の破壊はおこらない。TMTSF 系でもスピン3重項超伝導の可能性が理論的に指摘されてきている[12,13]。

一方、Zeeman 分裂した Fermi 面上でスピン1重項超伝導対を「無理やりに」作ることも論理的には可能である。実際、そのようなことが現実起きる可能性が Fulde と Ferrell、Larkin と Ovchinnikov によって指摘された[14,15]。この場合、図2(c)のように上向きスピンと下向きスピンの電子の Fermi 面がずれているため、上向きスピンの電子と下向きスピンの電子が1重項対を組むと対の全運動量はゼロではなくなってしまう。このゼロでない運動量のために、超伝導の秩序変数が空間的に変調した超伝導状態が実現する。このような超伝導状態は、はじめに提案した4人の名前を取って Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 状態と呼ばれている。FFLO 状態が現実の物質で起きている例は精力的に探索されていたがなかなか発見されず、ようやく近年になっていくつかの物質でその候補が見つかっている[16]。

FFLO 状態の安定性には Fermi 面の形状が重要な役割を担っている。というのも、Zeeman 分裂した上向きスピンの Fermi 面上の電子のうち、ある波数  $q_{\text{FFLO}}$  で平行移動したときに下向きスピンの Fermi 面にほぼ重なる電子のみしか超伝導対を形成できないからである。円形や球形の Fermi 面の場合は図2(c)に示すように、Fermi 面上の電子のうち少数のみが超伝導対を形成可能である。よって FFLO 状態はあまり安定ではなく、存在可能な領域は  $H_p$  付近に限られる。ところが TMTSF 系を始めとする擬一次元系は Fermi 面がシート状をしているため、図2(d)のように Zeeman 分裂した上向きと下向きスピンの Fermi 面を互いに適当に平行移動するとほぼピッタリ重ねることが出来る。この理由で FFLO 超伝導に参加できる電子の数が円形や球形の Fermi 面の場合に比べて圧倒的に多く、FFLO 超伝導がより安定に存在しやすいと考えられている[12,17]。

実験的には2002年に  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  の NMR ナイトシフトから見積もられたスピン磁化率が  $T_c$  以下で変化していないということが報告され[18]、スピン3重項超伝導が実現しているという可能性が高まった。しかし、2007年に今度は  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  のスピン磁化率が  $T_c$  以下で確かに変化するという報告があり[19]、特に低磁場においてはスピン1重項超伝導が実現している可能性を再考慮する必要性が出てきた。

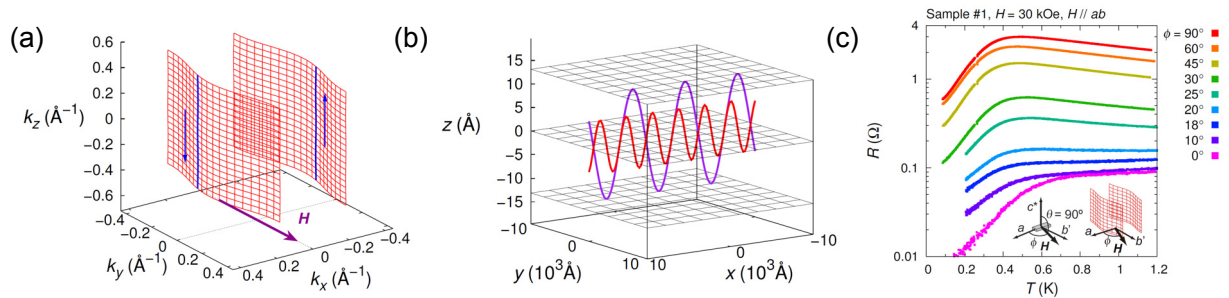


図 3: (a)  $b$  軸方向の磁場中での電子のサイクロトロン運動の波数空間における軌跡 (青線)。 (b) おなじサイクロトロン運動の実空間における軌跡。紫の線は 50 kOe の磁場中での、赤い線は 100 kOe の磁場中でのサイクロトロン運動の軌跡を示す。数十 kOe の磁場を印加すると、メッシュで示された導電面の間隔よりも振動の振幅が小さくなることから分かる。 (c) 30 kOe の磁場中での (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> の  $c^*$  軸方向電気抵抗の温度依存性。縦軸が対数目盛であることに注意。約 0.6 K 以上の常伝導状態の電気抵抗の温度依存性は磁場の方向によって大きく異なり、 $\phi > 19^\circ$  では非金属的な温度依存性を示す。

#### 4. 磁場による次元性のクロスオーバーと超伝導

さらに TMTSF 系では最も導電性の低い方向 ( $c^*$  方向;  $ab$  面に垂直な方向) の伝導電子の飛び移りエネルギーが数 K 程度と非常に小さいため、数十 kOe の磁場を 2 番目に導電性の高い  $b'$  軸方向 ( $ab$  面内で  $a$  軸に垂直な方向) に印加することで電子状態の次元性を実効的に低下させることが可能である[12]。このことは、準古典的には以下のように理解できる。磁場中での伝導電子のサイクロトロン運動は波数空間では図 3(a)の青線のような軌跡を描くが、実空間では図 3(b)の赤や紫の曲線のような  $c^*$  方向に振動しながら導電面内を動く運動になる。この  $c^*$  軸方向の振動振幅は磁場の逆数に比例して小さくなり、数十 kOe 以上の磁場中では振動振幅が導電面の間隔よりも小さくなってしまふ。こうなると伝導面間の電子の移動は抑制され、電子状態の 2 次元性が高まってしまうのである。もちろん、量子論に基づいた「まともな」説明も可能で、磁場によって電子の波動関数が導電面に局在化してくることを示すことが出来る[12,20]。

実際に実験的にもこの次元性の低下は観測できる。図 3(c)は 30 kOe の磁場中での  $c^*$  軸方向の電気抵抗の温度依存性を示したものである[21]。0.6 K 以上の常伝導状態の電気抵抗の温度依存性に着目していただきたい。 $b'$  軸方向 ( $\phi = 90^\circ$ ) に磁場を印加した場合、常伝導状態の電気抵抗の温度依存性が非金属的 (温度低下と共に電気抵抗が上昇) になっていることが分かる。このことは面間方向の電子の移動が磁場によって抑制されていることを直接的に示している。一方磁場方向が  $a$  軸方向 ( $\phi = 0^\circ$ ) の場合は、電気抵抗の温度依存性は金属的で、次元性の低下は起きていない。図 3(c)に示すような詳細な実験により、次元性の低下が起きるのは、磁場と  $a$  軸との角度  $\phi$  が  $19^\circ$  以上の場合に限られることが分かった[21]。

この次元性の低下も磁場中での超伝導安定性と密接に関係していると考えられている。なぜなら、Zeeman 効果とは別の超伝導の破壊機構である軌道効果、すなわち渦糸の侵入による超伝導の破壊効果が、次元性の低下によって著しく弱まるためである。実際、(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> では磁場を導電性の高い  $a$  軸方向に印加した時よりも  $b'$  軸に印加したほうが  $T_c$  より十分低温での超伝導の上部臨界磁場  $H_{c2}$  が高くなることが報告されている[9]。通常は導電性の高い方向に磁場をかけたほうが軌道効果は弱まり  $H_{c2}$  は高くなるのであるが、(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> での実験結果は普通の場合とは逆になっている。このことは、次元性の変化を考えることで説明がつく。しかしながら、より直接的に次元性低下と超伝導の磁場中での安定性の関係を明らかにする必要がある。



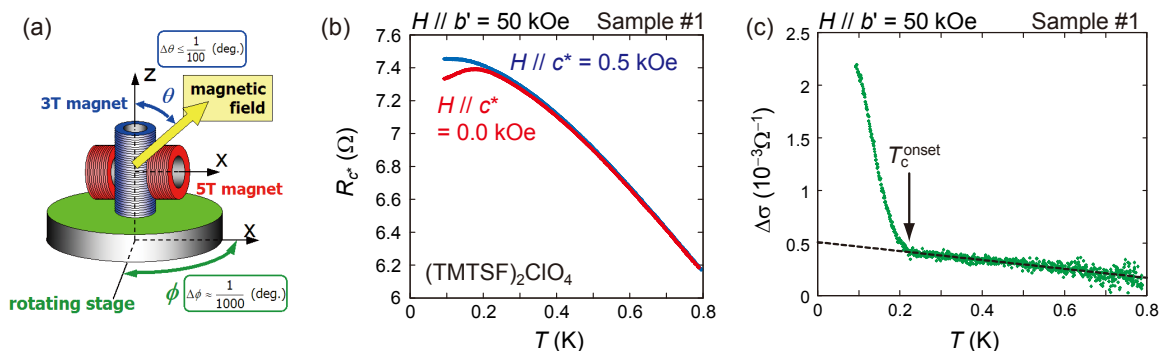


図 4: (a)本研究で用いた磁場方向制御装置ベクトルマグネット[22]。二つの超伝導マグネットと回転台を組み合わせ、3次元的な磁場方向の精密制御を可能にした。(b) $T_c^{\text{onset}}$  決定のためのデータの例。磁場を導電面 ( $ab'$  面) に並行にかけた場合 (赤いグラフ) と、更に  $c^*$  軸方向に微小な磁場を加えた場合 (青いグラフ) の電気抵抗の温度依存性を比較すると、低温域でのみ大きな差異が見られる。(c)二つの電気抵抗から電気伝導の差  $\Delta\sigma = R_{c^*}^{-1}(H_{c^*} = 0 \text{ kOe}) - R_{c^*}^{-1}(H_{c^*} = 0.5 \text{ kOe})$  をとったもの。電気伝導  $\Delta\sigma$  の急激な上昇から  $T_c^{\text{onset}}$  を定義した。

## 5. 実験方法

このように興味深い超伝導が実現していると考えられている TMTSF 系であるが、例えば大きな単結晶が得にくい上に結晶が壊れやすいこと、また次元性が低いことによる超伝導揺らぎの影響が無視できないなどの問題があつて、実験的検証が思うように進んでいない現状にある。TMTSF 系の超伝導状態の謎の解明は超伝導研究における重要な課題と認識されながら、超伝導発見から 30 年近く経った今でも多くが未解決のまま残されている。

我々は、この問題を新たな切り口から検証するべく、超伝導転移温度の磁場方向依存性に着目した。そのために我々が用いたのは図 4(a)のように磁場方向を 3 次元的に精密制御できるベクトルマグネット装置[22]である。TMTSF 系のような異方性の強い超伝導体では磁場方向がわずかでも導電性の高い方向からずれると超伝導が破壊されてしまうため磁場方向を精密制御した上での研究が不可欠であるが、この装置を用いることでそのような研究が比較的簡単に可能になった。加えて 0.1 K 以下まで冷却可能な希釈冷凍機を用い、常圧で超伝導を示す  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の純良単結晶の電気抵抗測定から超伝導のオンセット温度  $T_c^{\text{onset}}$  の磁場強度および方位依存性を研究した。ここで用いた試料は平均自由行程が  $1 \mu\text{m}$  にも及ぶ超純良な単結晶である[6]。

研究の上で大きな問題になったのが、 $T_c^{\text{onset}}$  の決定方法である。次元性の低い超伝導体に磁場を印加した場合、渦糸の運動などの効果によって超伝導状態であっても電気抵抗がゼロにならないことがある。TMTSF 系も例外ではなく、図 3(c)にあるように 30 kOe 程度以上の磁場中では電気抵抗はゼロまで落ちない。従ってどの温度を  $T_c^{\text{onset}}$  としたらいいかという判断が非常に難しい。さらに常伝導状態での電気抵抗も複雑な温度・磁場依存性を持つため、状況は更に深刻である。例えば、文献[23]では  $H // b'$  のときの  $T_c$  として、電気抵抗のピークの温度を採用している。しかし、この電気抵抗のピークが超伝導の影響によるものかどうか自明ではなく、 $T_c$  の定義としての妥当性には疑問がある。また、常伝導状態での電気抵抗の温度依存性が金属的になる  $H // a$  ではこの方法は適用できないという問題もある。

本研究では、磁場方向を 3 次元的に制御できるベクトルマグネットの特徴をフル活用し、以下のような方法で電気抵抗への超伝導の寄与を分離して  $T_c^{\text{onset}}$  を決定した。まず、磁場を導電面 ( $ab'$  面) に正確に印加して電気抵抗の温度依存性を測定した。次にその磁場に面間方向の微小磁場  $H_{c^*}$  を加えて電気抵抗の温度依存性を再度測定した。TMTSF 系の  $c^*$  軸方向の超伝導上部臨界磁場は非

常に小さいため、僅かな  $H_{c^*}$  が強く超伝導を抑制する。従って、もし超伝導が電気抵抗に影響していれば、超伝導の寄与のある温度以下でのみ電気抵抗の温度依存性に大きな違いが出るはずである。実際の測定例を図 4(b) に示す。  $b'$  軸方向に 50 kOe の磁場を印加した場合の赤いグラフとそれに加えて  $c^*$  軸方向に 0.5 kOe の磁場を加えた場合の青いグラフを比較すると、約 0.25 K 以下のみに大きな差異が見られた。この二つの電気抵抗のデータから電気伝導の差  $\Delta\sigma = R_{c^*}^{-1}(H_{c^*} = 0 \text{ kOe}) - R_{c^*}^{-1}(H_{c^*} = 0.5 \text{ kOe})$  を算出したものが図 4(c) である。低温での  $\Delta\sigma$  の急激な上昇は明らかに超伝導の寄与によるものであるため、この上昇の始まる温度で  $T_c^{\text{onset}}$  を定義した。この方法であらゆる磁場方向に対して  $T_c^{\text{onset}}$  を上手く決めることが出来た。

## 6. 実験結果 — 高磁場超伝導状態における奇妙な異方性の変遷

研究結果の主要部分を図 5 に示す。まず、図 5(a)-(c) はそれぞれ  $H \parallel a$ 、 $H \parallel b'$ 、 $H \parallel c^*$  の場合の  $T_c^{\text{onset}}$  と磁場強度の関係を示している。青の点で示しているように、磁場方向が  $H \parallel a$  と  $H \parallel b'$  のいずれにおいても装置の上限である 50 kOe まで超伝導が安定であることが分かった。このように次元性の低下が起きる  $H \parallel b'$  だけでなく、面間の伝導性が保たれる  $H \parallel a$  でも 50 kOe という高磁場まで超伝導が安定であることが初めて示された。

次に、図 5(d) は導電面 ( $ab'$  面) 内で磁場を回転させたときの  $T_c^{\text{onset}}$  の磁場角度  $\phi$  依存性をプロットしたものである。ここで  $\phi$  は導電面内で磁場と  $a$  軸の成す角度として定義している。低磁場ではこれといった特徴の無い磁場角度依存性であるが、高磁場に行くにつれて明らかに奇妙な角度依存性が生じていることが分かる。まず、20 kOe 以上の磁場中では  $\phi = \pm 17^\circ$  付近で  $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線にディップ構造が生じる。更に  $H_p \sim 25 \text{ kOe}$  を超える高磁場では、緑色の矢印で示しているように  $\phi = 100^\circ$  付近に  $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線の新たな極大が出現することを発見した。興味深いことに、こ

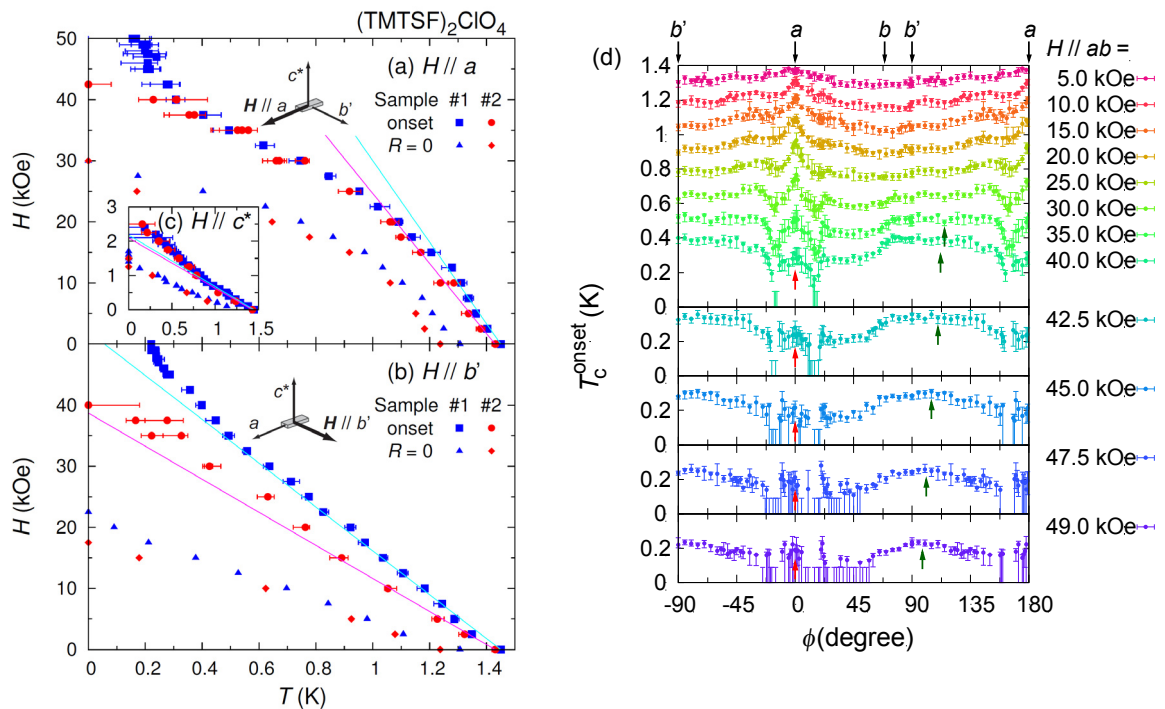


図 5: (a)-(c) 各磁場方向での  $T_c^{\text{onset}}$  の磁場強度依存性。不純物の非常に少ない Sample #1 と僅かに不純物を多く含む Sample #2 のデータを比較している。また、電気抵抗がゼロになる温度も比較のため示してある。(d)  $T_c^{\text{onset}}$  の磁場角度  $\phi$  依存性。矢印で示すように、高磁場では二つのピークが出現する。

の極大の位置は結晶軸などの対称性の高い軸とは何の関係もないばかりでなく、磁場を強くするにしたがって極大の位置が移動するという非常に奇妙な性質を持つ。この極大の存在によって、 $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線は明らかに  $\phi = 0^\circ$  軸 ( $a$  軸) に対する鏡映対称性を失っている。このことは、高磁場では超伝導状態自身の空間対称性にも変化が生じていることを示唆している。これらの奇妙な磁場異方性の変化はこれまでにどの超伝導体でも観測されていない新奇現象である。

## 7. 実験結果 — 不純物効果の磁場異方性

我々は、更に他の試料との実験結果の比較を行った。これまでの試料を Sample #1 とし、僅かに不純物の多い試料 Sample #2 と比較する。図 6(a)に示す磁気抵抗の比較から、Sample #2 の平均自由行程は Sample #1 のその数分の 1 程度 ( $\sim 0.6 \mu\text{m}$ ) であると見積もられている[6]。2つの試料の  $T_c^{\text{onset}}$  の違いを図 5(a)-(c)および図 6(b)に示す。図 5(a)-(c)から、不純物の超伝導への影響には大きな磁場異方性があることが分かる。図 5(a)に示す  $H \parallel a$  では不純物の影響は 40 kOe 以上の高磁場でのみ現れるのに対し、図 5(b)の  $H \parallel b'$  の場合はゼロ磁場付近から明確な影響が現れている。一方、図 5(c)に示す  $H \parallel c^*$  の場合は不純物の影響はほとんど見られなかった。

この不純物効果の磁場異方性をより明確にするため、図 6(b)に  $T_c^{\text{onset}}$  の面内磁場角度  $\phi$  依存性の比較を示す。非常に興味深いことに、Sample #1 では  $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線のディップ構造が見られたのに対し、Sample #2 ではディップ構造が見られなかった。そして、両者の  $T_c^{\text{onset}}$  の差異はディップ構造の外側でのみ顕著であった。注目すべきは、この不純物効果が顕著になる領域は 4 で述べた次元性低下の起きる角度領域 ( $\phi > 19^\circ$ ) とほぼ一致することである。このことは、 $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線のディップ構造・異方的な不純物効果・次元性の低下の 3つの現象が密接に関わり合っていることを強く示唆している。

## 8. 考察 — $T_c^{\text{onset}}(\phi)$ 曲線のディップと次元性の低下

これらの結果から、まずは  $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線のディップ構造の起源について考察しよう。先にも述べたように、このディップ構造は次元性の低下と密接に関連していると考えられる。次元性の低下が超伝導を安定化しうることを思い出すと、「 $\phi > 19^\circ$  で次元性の低下が起こり、超伝導が安定化して  $T_c^{\text{onset}}$  が上昇することでディップ構造が生じている」と考えるのが自然である。では、このシナリオで不純物効果の磁場異方

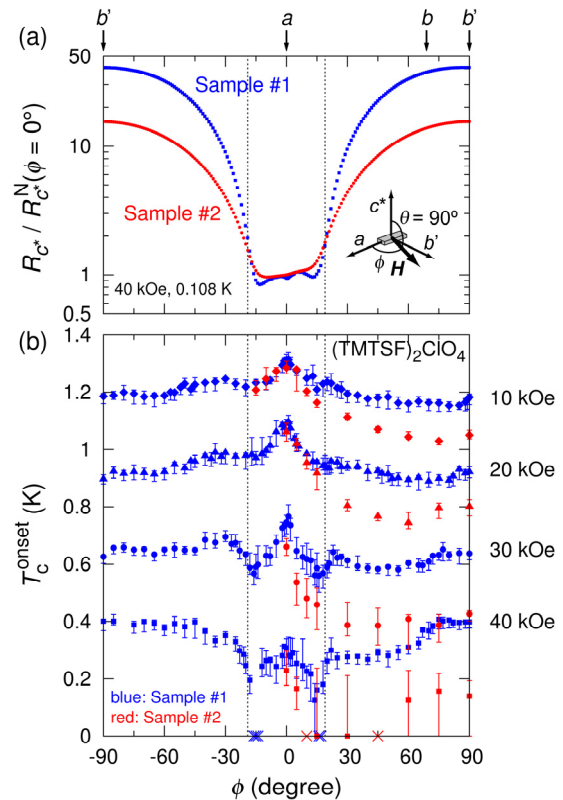


図 6: (a) Sample #1 と Sample #2 の電気抵抗の導電面内磁場方向依存性の比較。僅かに不純物を多く含む Sample #2 は  $\phi$  の大きい領域での電気抵抗の増大が抑制されている。このことは次元性の低下が十分に起きていないことを示している。(b) 二つの試料での  $T_c^{\text{onset}}$  の磁場角度  $\phi$  依存性の比較。点線は次元性の低下の起こる  $\phi = \pm 19^\circ$  を示す。磁場と  $a$  軸がこの角度以上になると不純物効果が顕著になる。

性も説明できるだろうか。そこで、二つの試料での次元性低下の起こり方を比べてみると、図 6(a) に示すように Sample #2 のほうが電気抵抗の増大が抑制されていて次元性の低下が抑えられていることが分かる。4 で述べたように次元性の低下はサイクロトロン運動に起因し、また不純物散乱が存在するとサイクロトロン運動は容易に阻害されるから、次元性の低下が不純物によって抑制されるという結果は妥当である。Sample #2 では不純物散乱によって次元性の低下がまず抑えられ、その帰結として超伝導の安定化が起きず  $T_c^{\text{onset}}$  の上昇も抑えられると考えると、磁場異方性のある不純物効果や Sample #2 で  $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線にディップ構造が生じないことも上手く説明できる。

このように、 $T_c^{\text{onset}}(\phi)$  曲線のディップ構造や磁場異方性を持つ不純物効果といった不思議な現象は、磁場による次元性の低下と密接に結びついていると理解できる。

## 9. 考察 — $T_c^{\text{onset}}(\phi)$ 曲線対称性の変化

次に、曲線の対称性の変化について考えてみる。この変化はちょうどパウリリミット  $H_P$  以上で顕在化してくることから、Zeeman 効果による超伝導対の破壊と密接に関わっていると推測される。一つの可能性は  $H_P$  以上で FFLO 状態が実現しているというシナリオである。図 2(d) によると、擬一次元系での FFLO 状態では、超伝導秩序変数の変調波数  $q_{\text{FFLO}}$  は Fermi 面の異方性の効果を大きく受けるため磁場方向によらず一定の方向を向くと考えられる。このように磁場方向に依らない変調が生じると、変調方向と磁場方向のなす角度という新しいパラメーターが超伝導の安定性を決定する際に加わる。このことが観測された対称性の変化の起源となっている可能性がある。なお、 $H//a$  で 40 kOe 以上において、不純物効果が顕著に現れている点も指摘しておきたい。FFLO 状態は不純物散乱に非常に弱いといわれているため、この高磁場における不純物効果も FFLO 状態のシナリオとは矛盾が無い。ただし、より確かな結論に至るには、この点に関する理論的發展および理論と実験の比較も不可欠である。特に、擬一次元系で渦糸の効果や超伝導揺らぎの効果を取り入れた理論の進展が待たれるところである。

## 10. おわりに — 今後の課題と展望

以上述べてきたように、我々は擬一次元超伝導体  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  の超伝導オンセット温度が高磁場中で異常な振舞いをするを明らかにした。その振舞の起源には、Zeeman 効果や軌道効果といった磁場による超伝導の破壊メカニズムと、FFLO 状態の実現や次元性の低下といった破壊効果を弱める作用とが複雑に関係していると考えられる。本研究では、非常に純良な単結晶試料と磁場の精密制御という二つの点で今までにないレベルの実験を行い、TMTSF 系の隠し持っていた素顔に初めて迫ることが出来た。

このように非常に興味深い超伝導現象が明らかになったが、TMTSF 系には未解決の問題も多い。例えば、超伝導研究において基本的情報である超伝導の対称性やギャップ構造に関して実験的にも理論的にもコンセンサスは得られていない。今後これらの問題を実験的に解決していく必要がある。また、本研究では FFLO 状態実現の可能性を指摘したが、比熱測定などを行って直接的に FFLO 状態の実現を確かめるのも重要な課題であると考えている。

## 謝辞

固体量子物性研究室の皆様や凝縮系理論研究室の皆様には有用なアドバイスやディスカッションをしていただきました。本研究は Global COE プログラム「普遍性と創発性から紡ぐ次世代物理学」を始めとする研究資金の支援を受けています。本研究の実験は大量の液体ヘリウムを必要す



る実験であり、低温物質科学センターの方々の液体ヘリウム供給へのご尽力なしでは成り立ちませんでした。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

- [1] H. K. Onnes, Koninklijke Nederlandsche Akademie van Wetenschappen Proceedings **14**, 113 (1911); H. K. Onnes, *ibid* **14**, 818 (1912).
- [2] D. Jérôme *et al.*, J. Phys. Lett. **41**, 95 (1980).
- [3] K. Bechgaard *et al.*, Phys. Rev. Lett. **46**, 852 (1981).
- [4] W. Zhang and C. A. R. Sá de Melo, Adv. Phys. **56**, 545 (2007).
- [5] S. Yonezawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **100**, 117002 (2008).
- [6] S. Yonezawa *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 054712 (2008).
- [7] D. L. Pevelen *et al.*, Eur. Phys. J. B **19**, 363 (2001).
- [8] S. Ishibashi, A. A. Manuel and M. Kohyama, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2279 (1999).
- [9] I. J. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3555 (1997).
- [10] J. I. Oh and M. J. Naughton, Phys. Rev. Lett. **92**, 067001 (2004).
- [11] A. M. Clogston, Phys. Rev. Lett. **9**, 266 (1962).
- [12] A. G. Lebed, JETP Lett. **44**, 114 (1986).
- [13] A. G. Lebed, K. Machida and M. Ozaki, Phys. Rev. B **62**, R795 (2000).
- [14] P. Fulde and R. A. Ferrell, Phys. Rev. **135**, A550 (1964).
- [15] A. I. Larkin and Y. N. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP **20**, 762 (1965).
- [16] Y. Matsuda and H. Shimahara, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051005 (2007).
- [17] N. Dupuis and G. Montambaux, Phys. Rev. B **49**, 8993 (1994).
- [18] I. J. Lee *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 017004 (2001).
- [19] J. Shinagawa *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 147002 (2007).
- [20] S. Haddad *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 075104 (2008).
- [21] S. Yonezawa *et al.*, J. Phys.: Conf. Ser. **150**, 052289 (2009).
- [22] K. Deguchi, T. Ishiguro and Y. Maeno, Rev. Sci. Instrum. **75**, 1188 (2004).
- [23] M. J. Naughton *et al.*, Synth. Met. **85**, 1481 (1997).



#### 著者

米澤 進吾 (Shingo YONEZAWA)

京都大学理学研究科 物理学・宇宙物理学専攻 助教

(固体量子物性研究室 Tel: 075-753-3744)

yonezawa@scphys.kyoto-u.ac.jp

#### 略歴

2005年3月 京都大学理学修士

2008年3月 京都大学理学博士

2008年4月 京都大学理学研究科 博士研究員

2008年7月より現職